

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФАЗ В СИСТЕМЕ



Шевелёва В.Э., Русских О.В., Филонова Е.А.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Объектами настоящего исследования являются допированные железом манганиты лантана-бария $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$, изучение которых обусловлено потенциальным использованием данных материалов в качестве катодов твердооксидных топливных элементов [1] и катализаторов реакции окисления монооксида углерода [2].

Цель настоящей работы заключалась в изучении каталитической активности однофазных соединений $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ в модельной реакции окисления СО. Изучаемые соединения $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ были синтезированы по стандартной керамической технологии в температурном интервале 1123-1373К. Фазовый состав образцов, закалённых с 1373К, контролировали рентгенографически, расчеты кристаллической структуры однофазных образцов выполняли методом полнопрофильного анализа Ритвелда с использованием программы *Fullprof*.

Для измерения каталитической активности образцы готовили в форме гранул: формовали в таблетки, а затем дробили и просеивали через сита с заданным размером ячеек, отбирая фракцию $d=1,4-1,6$ мм. Реакция окисления СО проводилась в реакторе проточного типа, в котором реализован режим, максимально близкий к идеальному вытеснению. Перед началом эксперимента в реактор загружались гранулы катализатора, после этого подавали реакционную смесь. Содержание СО в газовой смеси составляло не более 0,2 об. %, скорость газового потока составляла примерно 1 литр в минуту, удельная нагрузка на катализатор при этом составляла 60000 час⁻¹. Для определения содержания оксида углерода в исходной и конечной реакционных смесях был использован газоанализатор Testo-350 XL. Экспериментальные данные в виде температурных зависимостей степени превращения СО получали при ступенчатом нагревании реакционной зоны.

1. Zhang L., Xinbing Chen, San Ping Jiang, Hong Quan He, Yan Xiang. Characterization of doped $\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (A=Ca, Sr, Ba) electrodes for solid oxide fuel cells. // Solid State Ionics. 2009. V. 180. P. 1076–1082.

2. Watanabe R., Sekine Y., Matsukata M., Kikuchi E. Novel Perovskite-Type Oxide Catalysts for Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene // J. Catal. Lett. 2009. V. 131. P. 54–58.

Работа выполнена при частичной поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение 14.А18.21.1186) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 12-03-31875 мол_а).

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЁТОВ ДЛЯ ОКСИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ $\text{Ca}^{2+}, \text{Al}^{3+} // \text{O}^{2-}, \text{F}^-$

Працкова С.Е., Тюрин А.Г.

Челябинский государственный университет
454021, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

В настоящей работе моделью раствора выбрана обобщённая теория «регулярных» ионных растворов [1]. Активности компонентов расплавов ионной системы $\text{Ca}^{2+}, \text{Al}^{3+} // \text{O}^{2-}, \text{F}^-$ описываются уравнением:

$$RT \ln a_{st} = RT \ln x_s^{v_{st}^+} \cdot y_t^{v_{st}^-} + v_{st}^+ \cdot \xi \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l x_i y_j \cdot \Delta G_{st}^{ij} + v_{st}^+ \cdot \sum_{j=1}^l y_j \cdot \\ \cdot \left[\sum_{i=1}^{s-1} (x_i^2 \cdot Q_{is}^{(j,1)} + 2x_i x_s \cdot Q_{is}^{(j,2)} + 2x_i^2 \cdot x_s \cdot Q_{is}^{(j,3)}) + 2x_m \cdot Q_{im}^{(j,2)} + 3x_i x_m \cdot \right. \\ \cdot Q_{im}^{(j,3)} \left. \right] + v_{st}^- \cdot \sum_{i=1}^k x_i \cdot \left[\sum_{j=1}^{t-1} (y_j^2 \cdot Q_{(i,1)}^{jt} + 2y_j y_t \cdot Q_{(i,2)}^{jt} + 2y_j^2 y_t \cdot Q_{(i,3)}^{jt}) + \right. \\ \left. + \sum_{n=t+1}^l (2y_t y_n \cdot Q_{(i,1)}^m + y_n^2 \cdot Q_{(i,2)}^m + 2y_t y_n^2 \cdot Q_{(i,3)}^m) - \sum_{j=1}^{l-1} \sum_{n=j+1}^l y_j y_n \cdot \right. \\ \left. \cdot (2y_j \cdot Q_{(i,1)}^m + 2y_n \cdot Q_{(i,2)}^m + 3y_j y_n \cdot Q_{(i,3)}^m) \right], \text{ где } st - \text{ краткое обозначение} \\ \text{компонента раствора } A_{v_{st}^+}^{(s)} B_{v_{st}^-}^{(t)}, v_{st}^+ \text{ и } v_{st}^- - \text{ число катионов и анионов в} \\ \text{молекуле оксида или фторида; } \alpha_{s^+} \text{ и } \alpha_{s^-} - \text{ валентности ионов. Ионные} \\ \text{доли катионов и анионов рассчитываются по уравнениям:}$$

$$x_s = \frac{\sum_{j=1}^l v_{sj}^+ \cdot n_{sj}}{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l v_{ij}^+ \cdot n_{ij}}; y_t = \frac{\sum_{i=1}^k v_{it}^- \cdot n_{it}}{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l v_{ij}^- \cdot n_{ij}},$$

где n_{ij} – число молей вещества (ij) в растворе, k – общее число катионов, l – общее число анионов. Параметр ξ – отношение общего количества